

High tear strength resin compsn. for film and moulded articles, etc. - comprises thermoplastic polyolefin, radical generator and plasticiser
Patent Assignee: MITSUBISHI KASEI CORP

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 5098088 | A | 19930420 | JP 91259441 | A | 19911007 | 199320 | B |

Priority Applications (Number Kind Date): JP 91259441 A (19911007)

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|----------|------|-------------|--------------|
| JP 5098088 | A | | 4 | C08L-023/02 | |

Abstract:

JP 5098088 A

Resin compsn. comprises: (a) 100 pts.wt. thermoplastic polyolefin, (b) 0.0001-0.1 pt.wt. radical generator, and (c) 0.5-10 pt.wt. plasticiser.

(a) is ethylene homopolymer or copolymer, propylene homopolymer or copolymer, ethylene-propylene copolymer, EVA, etc. (b) has a half-life of 1 min. at 130-300 deg.C and is e.g. dicumyl-peroxide or 2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexane, etc. (c) has a b.pt. of 200 deg.C or higher and a m.pt. of 100 deg.C or lower and is, e.g., DOP, etc. In the prepn., (a), (b) and (c) are blended and pelletised. By blending the pellets with resin, film, sheet or moulded articles may be obtd.

USE/ADVANTAGE - Compsn. has high tear strength and is used for film or moulded article

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9471092

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98088

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

| | | | | |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 08 L 23/02 | L D D | 7107-4 J | | |
| C 08 K 5/10 | K E Q | 7167-4 J | | |
| 5/20 | K E W | 7167-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-259441

(22)出願日 平成3年(1991)10月7日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 藤井 敏雄

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(72)発明者 坂井 昭彦

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(74)代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54)【発明の名称】樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】フィルム成形時の引裂強度の優れたポリオレフ
イン系樹脂組成物を得る。

【構成】ポリオレフィン系樹脂(A)100重量部、ラ
ジカル発生剤(B)0.0001~0.1重量部、及び
可塑剤(C)0.5~10重量部からなる樹脂組成物。

(A)としては好適にはLLDPE、HDPE、VLD
PEなど。(B)としては好適には過酸化物。(C)と
しては好適にはDOP、DIDPなど。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熟可塑性ポリオレフィン系樹脂(A) 100重量部とラジカル発生剤(B) 0.0001重量部以上0.1重量部以下及び可塑剤(C) 0.5重量部以上10重量部以下からなる樹脂組成物。

【請求項2】 可塑剤(C)が分子内にエステル結合もしくはアミド結合を有し、分子量が100以上であり、1気圧での沸点が200℃以上かつ融点が100℃以下の化合物である請求項1の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフィルムに成形した際の引き裂き強度が向上したポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からポリオレフィン系樹脂を成形して得られるフィルムは種々な用途に用いられている。しかし、現状に満足しておらず、ポリオレフィン系樹脂フィルムの物性の改良、特に強度の向上は常に望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はフィルムに成形した際に優れた引裂強度を有するポリオレフィン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は熟可塑性ポリオレフィン系樹脂(A) 100重量部とラジカル発生剤(B) 0.0001重量部以上0.1重量部以下及び可塑剤(C) 0.5重量部以上10重量部以下からなる樹脂組成物に存する。以下、本発明を更に詳細に説明する。成分(A)はエチレンもしくはプロピレンの単独重合体又はエチレンもしくはプロピレンと他のコモノマー(炭素数4以上の二重結合を分子内に1個以上有する化合物)との共重合体からなるポリオレフィン系熟可塑性樹脂であり、具体的には高圧法低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、超低密度ポリエチレン(ULDPE又はVLDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-プロピレン共重合ゴム(EPR)、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー共重合体(EPDM)、エチレン-メチルアクリレート共重合体(EM)又はこれらの混合物が挙げられる。

【0005】好ましくは密度0.91~0.95g/cm³のLLDPE 50~100重量部と密度0.91g/cm³未満のエチレン-α-オレフィン共重合体50~0重量部からなる密度0.930g/cm³以下のポリオレフィン系熟可塑性樹脂を用いる。線状低密度ポリエチレンは、エチレンと他のα-オレフィンとの共重合物であり、例えばエチレンと、その4~17重量%程

度、好ましくは5~15重量%程度の1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペントエン等の他のα-オレフィンとを、中低圧法高密度ポリエチレン製造に用いられるチーグラー型触媒又はフィリップス型触媒を用いて共重合することにより製造される。

【0006】上記エチレン-α-オレフィン共重合体としては、通常、エチレンと炭素数3以上のα-オレフィンとの共重合体であって、その密度が0.91g/cm³未満、好ましくは0.85~0.90g/cm³のものであり、密度が0.91g/cm³以上のものでは十分な改良効果が得られない。エチレンと共重合させる炭素数3以上のα-オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペントエン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペントエン等が挙げられ、これらと共に1,4-ヘキサジエン、ジシクロペントジエン、エチリデンノルボルネン等の非共役ジエンを使用することもできる。

【0007】上記エチレン-α-オレフィン共重合体は、チーグラー型触媒、中でもオキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム等のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて、エチレンとα-オレフィンとを共重合させることにより製造することができ、共重合体中のエチレン含有量が40~90モル%の範囲であり、α-オレフィンの含有量が10~60モル%の範囲であるのが望ましい。

【0008】なお、ポリオレフィン系樹脂には、常法に従い、熟安定剤、紫外線安定剤、顔料、帯電防止剤、蛍光剤等を添加しても差支えない。次に本発明に使用される成分(B)のラジカル発生剤としては、半減期1分となる分解温度が130~300℃の範囲のものが好ましく、例えばジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、α,α'-ビス(t-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド等の過酸化物が挙げられる。

【0009】成分(C)の可塑剤は分子内にエステル結合もしくはアミド結合を有する分子量100以上、かつ常圧での沸点が200℃以上かつ融点が100℃以下の化合物である。好ましくは、分子量350以上、かつ常圧での沸点が250℃以上、融点が50℃以下で炭素数6以上のカルボン酸と炭素数5以上のアルコールとからなるエステル化合物、更に好ましくは、分子量350以上、かつ常圧での沸点が250℃以上、融点が30℃以下で、芳香族カルボン酸と炭素数6以上のアルコールとからなるエステル化合物である。

【0010】具体的にはジオクチルフタレート(DOP)、ジイソデシルフタレート(DIDP)、トリオクチルトリメリテート(TOTM)などが例示される。可

塑剤 (C) の融点が100℃より大きいとラジカル発生剤 (B) の変性による引裂強度向上の効果が得られず、沸点が200℃未満では成形加工時の発煙、発泡により成形延伸が困難である。また、分子量が小さいとフィルムからのブリーディングが早く好ましくない。

【0011】本発明においては、ポリオレフィン樹脂 (A) 100重量部に対して、可塑剤 (C) 0.5~1.0重量部、及びラジカル発生剤 (B) 0.0001~0.1重量部の範囲で用いられる。可塑剤は0.5重量部よりも少ないと、引裂強度向上の効果が無く、1.0重量部よりも多いと、混練性、分散性が悪化し、フィルム成形性の低下し、延伸性を確保できない。好ましくは2~5重量部である。

【0012】ラジカル発生剤 (B) は0.0001~0.1重量部の範囲から選ばれ、この範囲よりも少ないと場合は可塑剤との相乗効果による引裂強度の向上は得られず、またこの範囲よりも多い場合はメルトイインデックスが低くなり過ぎて、フィルム成形時に膜切れが起りやすく、かつフィルム表面に肌荒れが生ずるので好ましくない。

【0013】本発明においては、ポリオレフィン樹脂 (A)、可塑剤 (C)、及びラジカル発生剤 (B) を、例えば次の (I) 又は (II) の方法により前記の量比で混合し次いで混練してペレット化した後、インフレーション成形して未延伸フィルムとする。

方法I：ポリオレフィン樹脂 (A)、可塑剤 (C)、及びラジカル発生剤 (B) を混合し、押出機、バンパリーミキサー等の混練機を用いて混練した後、ペレット化し、このペレットを用いてインフレーション成形する。

方法II：ポリオレフィン樹脂 (A) に、多量のラジカル発生剤 (0.5~1%程度) を配合し、ラジカル発生剤がポリオレフィンと殆んど反応しない温度で、しかももポリオレフィンの融点以上の温度において溶融混練してペレット状としたマスターバッチを予め調製し、このマスターバッチを、ポリオレフィン樹脂及び可塑剤と混合し、混練した後ペレット化し、このペレットを用いてインフレーション成形する。

【0014】方法IIについて更に説明すると、一般的にはLDPE、LLDPE、HDPE、EPR、EPDM、VLDPE、ULDPE等の融点130℃以下の熱可塑性樹脂と半減期1分の温度が130℃以上のラジカル発生剤とをポリマーの融点をA℃、ラジカル発生剤の半減期が1分間の温度をB℃、コンパウンドの温度をT℃とすると

$A \leq T \leq B - 20$ の条件でマスターバッチを作成する。

【0015】具体例としては

① LDPE (融点約113℃) 100重量部に2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン (半減期1分の温度193℃) を0.5~1%添加し、140℃でマスターバッチを作成する。

② VLDPE (融点約116℃) 100重量部にジクミルペルオキシド (半減期1分の温度171℃) を0.5~1%添加し、140℃で混練してマスターバッチとする。

③ ULDPE (融点約79℃) 100重量部に2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキサン (半減期1分の温度179℃) を0.5~1%添加し、110℃で混練してマスターバッチとする。などが例示できる。

【0016】上記 (I) 又は (II) に示す方法に従って、ポリオレフィン樹脂をラジカル発生剤と共に加熱下 (好適にはラジカル発生剤の半減期が10分となる温度以上の温度で) 混練処理すると、ラジカル発生剤による架橋反応が生起し、ポリオレフィンが分子間カップリングして高分子量成分が増加し、かつメルトイインデックスの低下した変性ポリマーが得られる。この変性ポリマーは、変性前のポリマーに比べて成形時に配向がかかり易く、このようにして得られたフィルムは、これを延伸処理した場合に、引裂強度が著しく向上する。

【0017】ポリオレフィン樹脂、可塑剤及びラジカル発生剤を混合するには、ドラム、タンブラー型混合機、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等が使用されるが、ヘンシェルミキサーのような高速攪拌型の混合機が望ましく、ポリエチレンは通常10~150メッシュ、特に20~60メッシュのパウダーの形態で供給するのが好ましい。得られた混合物の混練は、例えばスクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、ミキシングロール、バンパリーミキサー、二軸型混練機等の周知の混練装置を用いて実施される。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り実施例に限定されるものではない。なお、引裂強度はJIS P 8116に準じ、フィルムの引取方向 (MD) を測定し、フィルム1枚 (厚さ30μm) 当りの強度をg単位で求めた。

実施例1

(1) 線状低密度ポリエチレン [メルトイインデックス (MI) : 1.0g/10分、流動比: 1.9、密度: 0.921g/cm³、共重合成分: 1-ブテン、共重合量: 10重量%、融点: 120℃] を40メッシュのパウダーに粉碎したものを100重量部をヘンシェルミキサー中に攪拌混合し、次いでこれにジオクチルフタレート4部と2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシンを0.02重量部攪拌しながら添加混合する。かくして得られた混合物を、二軸混練機DSM-65 (Double Screw Mixer、日本製鋼所(株)製) に於いて混練し、造粒した。これを40mmφ押出機によりインフレーション成形し、厚さ30μmのフィルムに製膜し、引裂強度を測

定した。押出条件は下記のとおり。

シリンダー温度 : 170-190-210-230°C
ヘッド、ダイス温度 : 200°C
ダイス直径 : 100 mm
引取速度 : 8 m/min
ブローアップ比 : 3
フロストライン高さ : 700 mm

折り径 : 471 mm

結果を表1に示す。

【0019】実施例2~4、比較例1~4

ポレオレフィン樹脂の種類、可塑剤の種類、量を表1の
ように変えた他は実施例1と同様とした。結果は表1に
示す。

【0020】

【表1】

| 実施例 | ポリオレフィン樹脂 | 可塑剤 | ラジカル発生剤 | 引裂強度 (g/30μm) |
|------|--------------------------|------------|---------|------------------|
| 実施例1 | LLDPE (MI=2、密度0.921) | DIDP 4部 | 0.03部 | 120 |
| 比較例1 | 同上 | 同上 | 0 | 80 |
| 実施例2 | LLDPE (MI=2、密度0.921) | DIDP 4部 | 0.03 | 120 |
| 比較例2 | 同上 | なし | 0.03 | 65 |
| 実施例3 | HDPE (MI=0.05、密度0.95) | TOTM 4部 | 0.05 | 62 |
| 比較例3 | 同上 | なし | 0.05 | 20 |
| 実施例4 | VLDPE (MI=1.0、密度0.88) | DOP 4部 | 0.02 | 180 |
| 比較例4 | 同上 | なし | 0.02 | 125 |

【0021】但し、表1中の略号は下記のとおり。

LLDPEは線状低密度ポリエチレン

HDPEは高密度ポリエチレン

VLDPEは超低密度ポリエチレン

MIはメルトインデックス

DIDPはジイソデシルフタレート

TOTMはトリオクチルトリメリテート

DOPはジオクチルフタレートである。

【0022】

【発明の効果】本発明の樹脂は、上記の性質に基づき充分な引裂強度を有する、フィルムもしくは成形物となる。また、劣化した樹脂のリサイクルへの応用も考えられ、劣化した物性を向上させることに好適に使用される。